

⑤ Int. Cl².

C 08 L 77/06
C 08 K 3/22
C 08 K 3/32
C 08 K 5/05
C 08 G 69/26
D 01 F 6/60
(C 08 K 3/22
C 08 K 3/32)
(C 08 K 5/05
C 08 K 3/32)

⑥ 日本分類

25(1) D 41
25(1) A 231.5
25(1) A 231.61
25(1) A 232.42
26(5) E 12
42 D 11

⑨ 日本国特許庁

特 許 公 報

庁内整理番号 6746-48

⑪ 特許出願公告

昭51-41906

⑭ 公告 昭和51年(1976)11月12日

発明の数 1

(全 5 頁)

1

⑤4 ポリアミド溶融物のゲル化防止方法

⑥1 特 願 昭47-89853

⑥2 出 願 昭47(1972)9月7日

(前置審査に係属中)

公 開 昭49-45960

⑥3 昭49(1974)5月2日

⑥7 発 明 者 古川 薫

大津市本堅田町1300の1

塚本千秋

同所

同

永井博

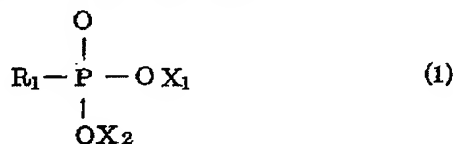
同所

⑥1 出 願 人 東洋紡績株式会社

大阪市北区堂島浜通2の8

⑥7 特許請求の範囲

1 ポリアミドに、(A)一般式



または



(ただし、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は水素、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基またはアリールアルキル基、 X_1 、 X_2 は $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ の各基またはアルカリ金

属)、
のホスホン酸化合物(1)または亜リン酸化合物(2)あるいはこれらの縮合物を上記ポリアミドに対してリンとして50~1000重量ppmと(B)一般式



2

(ただし、Zはアルカリ金属、 R_5 は水素または低級アルキル)

のアルカリ化合物を系中の全アルカリ金属の量

($\text{X}_1 + \text{X}_2 + \text{Z}$)が上記リン化合物(A)の1~5倍

5 モル(ただし、Zは必ず1倍モル以上含む)となるように配合することを特徴とするポリアミド溶融物のゲル化防止方法。

発明の詳細な説明

本発明はポリアミド溶融物のゲル化を防止する

10 方法に関するものであり、さらに詳しくはポリアミド、特にジアミン-ジカルボン酸型の溶融状態

においてゲル化しやすいポリアミドにホスホン酸化合物もしくは亜リン酸化合物およびアルカリ化

合物を添加して熱劣化によるゲル化を防止する方法に関するものである。

一般にポリアミド、特にジアミン-ジカルボン酸型ポリアミド、たとえばポリヘキサメチレンア

ジバミド、ポリキシリレンアジバミド等は溶融状態における熱安定性が悪く、たとえ酸素の存在し

20 ない系においても長時間高温に保つておくと、三次元化した網状構造のゲル化物を生じ、これが少しでも正常ポリマーに混入していると、工業生産

の際、重合、紡糸、延伸あるいは成型時の安定操業を阻害することが知られている。

25 これまでポリアミドの融点以下の温度で酸素の存在する系における熱酸化防止方法はかなり多く提案されている。ところがこれらの防止方法では、

ポリアミドの融点以上で、かつ酸素の存在しない系での熱劣化によるゲル化を防止することはほと

んど不可能である。

一方、酸素の存在しない系で溶融ポリアミドの熱劣化によるゲル化を防止する添加剤としては、

ピロ亜リン酸塩(特公昭45-11836)、有機ホスフィン酸のアミド化合物(特公昭45-

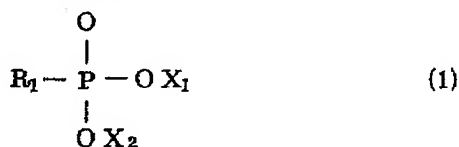
35 35667)、亜リン酸のモノもしくはジエステ

3

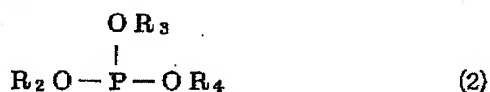
ルのマグネシウム塩(特公昭45-12986)、
亜リン酸およびオルトリン酸のモノもしくはジエ
ステルのバリウム塩(特公昭46-38351)、
オルトリン酸のモノもしくはジエステルの銅塩
(特公昭46-38352)などが知られている。5
しかしこれらの添加剤の効果を本発明の実施例に
用いるゲル化判定法にしたがつて判定すると、ポ
リマーの粘度を増加させるもの、発泡の激しいも
の、あるいはポリマーとの相溶性の悪いものなど
があり、またゲル化防止能としては、無添加のもの
に比べてほとんど差が認められないか、たとえ
認められていてもゲル化時間が1.2~1.5倍延長
する程度であり、このような程度ではゲル化の抑
制に十分な効果を得ることはできない。

また、燐化合物とアルカリ金属ハロゲン化物を
添加する方法があるが、この方法は、ポリアミド
繊維などの成形物における強伸度の耐熱性につい
ては効果が知られているが、ポリアミド溶解物の
ゲル化防止作用には全く効力がない。

本発明者らはゲル化しやすい溶融ポリアミドの
ゲル化防止方法について鋭意検討した結果、ポリ
アミドに、(A)一般式



または



(ただし、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は水素、アルキル基、アリー
ル基、シクロアルキル基、またはアリールアルキ
ル基、 X_1 、 X_2 は $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ の各基またはアルカリ
金属)

のホスホン酸化合物(1)または亜リン酸化合物(2)あ
るいはこれらの縮合物を上記ポリアミドに対して
リンとして50~1000重量ppmと(B)一般式



(ただし、Zはアルカリ金属、 R_5 は水素または
低級アルキル)

のアルカリ化合物を系中の全アルカリ金属の量
($\text{X}_1 + \text{X}_2 + \text{Z}$)が上記リン化合物(A)の1~5倍
モル(ただし、Zは必ず1倍モル以上含む)とを
配合すると溶融ポリアミドのゲル化が著しく抑制

4

され、該溶融重合、紡糸または成形などにおける
操業安定性が非常に向上することを見出した。

ポリアミド中に上記リン化合物を単独に添加し
ても多少ゲル化防止の効果を有するが、特にアル
カリ化合物をさらに添加した場合、ゲル化防止作
用は非常に顕著なことが認められた。

本発明にて使用することのできる化合物の一例
を示すと、ホスホン酸化合物および亜リン酸化合
物としてフェニルホスホン酸、エチルホスホン酸、
フェニルホスホン酸ナトリウム、フェニルホスホ
ン酸カリウム、フェニルホスホン酸リチウム、フ
エニルホスホン酸ジエチル、エチルホスホン酸ナ
トリウム、エチルホスホン酸カリウム、亜リン酸、
亜リン酸水素ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、
亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル、ピ
ロ亜リン酸などがある。

またアルカリ化合物としては、たとえば水酸化
ナトリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエ
トキシド、ナトリウムプロポキシド、ナトリウム
ブトキシド、カリウムメトキシド、リチウムメト
キシドなどがあげられるが、いずれもこれらの化
合物に限定されるものではない。

また、本発明アルカリ化合物より、アルカリ土
類金属を含むアルカリ土類化合物、例えば水酸化
カルシウム、水酸化マグネシウムなどが類推され
るが、アルカリ土類化合物を配合すると、後の加
工特性の面では多少優れているかもしれないが、
ゲル化防止効果の面では本発明アルカリ化合物の
方がよい。

本発明で使用するリン化合物の添加量がリンと
して50重量ppm未満ではゲル化防止の作用は
乏しく、リンとして1000重量ppmを超えて
もゲル化防止効果に限界がみとめられ、かつ不経
済である。本発明において特に好適なリン化合物
の添加量はポリアミドに対し、リンとして100
~500重量ppmである。また併せて添加すべき
全アルカリまたはその金属塩の量は添加したリン
化合物の1~5倍モル必要で特に2~4倍モルが
好適である。リン化合物に対する量が等モル未満
では重合体の粘度が高くなるがゲル化を促進し、
反対に5倍モルを超えると該粘度が十分上らず、
かつゲル化防止効果に限界が認められる。

本発明で使用する前述の2種の添加剤のほかに、
従来公知の艶消剤、粘度安定剤、耐光剤およびノ

5

あるいは耐熱剤などを併用することも可能である。*

本発明にて適用されるポリアミドとしてはたとえ
 ばポリヘキサメチレンアジバミド、ポリヘキサ
 メチレンセバカミド、ポリキシリレンアジバミド、
 ポリキシリレンセバカミド、ポリヘキサメチレン
 イソフタラミド、ポリバラキシリレンデカミド、
 ポリシクロヘキサニビスメチレンデカミドなど
 のジアミンジカルボン酸の縮合型ポリアミドお
 よびそれらの共重合体および／またはブレンド体
 が含まれる。

本発明に使用するリン化合物およびアルカリ化
 合物をポリアミドに配合するには、ポリアミドの
 重合前、重合中に添加するかあるいは該重合体に
 溶解混合するもしくは該重合体を含む溶液に添
 加混合してもよい。またリン化合物とアルカリ化
 合物を異なつた工程で別々に添加してもよい。添
 加の有無および添加の時期によつてそれぞれ得ら
 れた重合体の分子量の差は無視できる程度である。

次に本発明の実施例を示すが、実施例において
 記載している溶液粘度とは、重合体1 grを96%
 硫酸100 ccに溶解したのち25℃の恒温中に
 てオストワルド型粘度計を使用して測定した粘度
 の値と96%硫酸のみの場合の粘度の値の比で表
 わした相対粘度の値であり、ゲル化時間とはポリ
 マーを所定温度の一定スチーム圧気流下で加熱し
 98～100%蟻酸に不溶の重合体が生じはじめ*

6

るまでの加熱時間(時間)をいう。蟻酸に不溶の
 重合体が生じたか否かの判定は次のようにして行
 なつた。すなわち重合体を10～20メツシュに
 粉碎し、これを0.1 gr秤取しフラスコに入れ、
 これに98～100%蟻酸20 ccを加えて浸漬
 静置し、4時間後にその溶解性を観察する。その
 結果、ゲル化していない重合体は前記時間で完全
 に溶解しているが、ゲル化した重合体では4時間
 後でも膨潤状態に止まり、均一な蟻酸溶液とはな
 らない。そこでこの不溶性膨潤重合体の存在の有
 無でゲル化したか否かを判定評価した。

実施例 1

メタキシリレンジアミンとアジピン酸との塩
 500 gr、蒸留水1000 grおよび表1に示
 す各種添加剤をオートクレーブに仕込み、窒素置換
 後加熱して内圧が10 kg/cm²になるように水を溜去
 しながら加熱を続け、内温が260℃になると
 90分間で内圧を10 kg/cm²から大気圧まで徐々
 に放圧し、さらに同温度、同圧力で1時間持続し
 た後系外からの窒素圧によつて重合体を押出し、
 これを冷却バスを通し、更にチップカッターを使
 つて小片に切断した。このようにして得られた重
 合体の溶液粘度および260℃で常圧スチーム気
 流下におけるゲル化時間を測定した。その結果を
 表1に示す。この事実からリン化合物およびアル
 カリ化合物添加の顕著な効果が明白に理解される。

表1 各種添加剤とゲル化時間

No.	添 加 剤				溶 液 粘 度	ゲル化 時 間 (時間)
	リ ン 化 合 物	(米1) 添加量	アルカリ化合物	(米2) 添加量		
1	な し	—	な し	—	2.24	17
2	フェニルホスホン酸	200	な し	0	2.26	16
3	フェニルホスホン酸 ナトリウム	#	な し	1	2.25	19
4	"	"	水酸化ナトリウム	3	2.24	34
5	"	"	"	5	2.19	38
6	"	"	"	10	1.30	52
7	"	50	"	3	2.23	20
8	"	500	"	3	2.18	42

7

8

No.	添 加 剤				溶液 粘度	ゲル化 時間 (時間)
	リン化合物	(米1) 添加量	アルカリ化合物	(米2) 添加量		
9	フェニルホスホン酸 ナトリウム	1000	水酸化ナトリウム	3	2.08	45
10	亜リン酸ナトリウム	200	"	3	2.23	34
11	"	"	"	5	2.19	40

10

(米1) : ポリアミドに対しリンとしての重量 ppm

(米2) : リン化合物に対する全アルカリ金属のモル比

表1より明らかなように本発明添加剤を加える 米添加物を加えて、実施例1とほぼ同様に重合をお
と、ポリアミドの溶液粘度が2.08以上かつゲル となつた。ただし、重合時の温度は275℃まで
化時間が20時間以上となつた。 15 上昇させた。このようにして得られた重合体の溶

実施例 2

ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の塩

500g、蒸留水500g、および表2のような米

液粘度および常圧スチーム気流下290℃におい
てゲル化時間を実施例1と同様に測定し、その結
果を表2に示した。

表

2

No.	添 加 剤				溶液 粘度	ゲル化 時間 (時間)
	リン化合物	添加量	アルカリ化合物	添加量		
12	なし	—	なし	—	2.70	27
13	亜リン酸ナトリウム	200	"	2	2.70	29
14	"	"	水酸化ナトリウム	3	2.68	48
15			" (mol/g) 1.29×10^{-5}	(米)	2.55	31

注：添加量の単位は実施例1と同じ

(米) : Na/P = 2モル比に相当する量 (リンが200重量 ppm

添加と仮定)

表2においてNo.12, No.13およびNo.15は比
較例、No.14が本発明実施例である。

一般に同一熱劣化の条件では、重合体の分子量
もしくは溶液粘度の大きいもの程ゲル化時間が短
くなるが、表2からゲル化時間をおくらせる化
合物とアルカリ化合物との組合せによる顕著な相
乗効果があることがわかる。

実施例 3

ゲル化防止剤を添加せず、実施例1と同様の方
法でポリメタキシリレンアジバミドを合成した。

35 続いて該重合体を溶融し、表3に示した各種添加
剤を該溶融重合体に均一に混合練込み、冷却後再
び粉碎し、これらの重合体について実施例1と同
様、溶液粘度および270℃でスチーム常圧気流
下のゲル化時間を測定した。その結果を表3に示
40 す。

表 3

No.	添 加 剤				溶液 粘度	ゲル化 時 間 (時間)
	リン化合物	(米1) 添加量	アルカリ化合物	(米2) 添加量		
16	なし	—	なし	—	2.24	17
17	フェニルホスホン酸 ナトリウム	200	〃	1	2.25	20
18	〃	〃	ナトリウム エトキシド	3	2.23	36
19	酢酸ナトリウム	$1.29 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ (米3)			2.02	22

(米1), (米2): 添加量は実施例1と同様の基準に従った。

(米3): $\text{Na/P} = 2$ モル比に相当する量

(リンが200重量添加ppmと仮定)

表3より明らかなように本発明添加剤を加える15*ないものについて重合をおこなった。このようにと、ポリアミドの溶液粘度が2.3以上かつゲル化時間36時間以上となつた。

表1と表3とを比較するとゲル化防止剤を添加後に重合した重合体と重合後練込み添加したものとはその効果がほとんど同じであることがわかる。20 酢酸ナトリウムの練込み(米19)は重合体の溶液粘度を下げ、その結果ゲル化時間が延びているが、リン化合物とアルカリ化合物を組合せたほどの効果は認められない。

実施例 4

ゲル化防止剤に亜リン酸水素(1)カリウムを用いリンとしてポリアミドに対し200重量ppm、水酸化カリウムを全アルカリ金属/リン化合物が3(モル比)になるように添加し、ポリメタキシレンアジバミドの重合を実施例1と同様におこな30 25 20 15 10 5 0 つた。また比較のためゲル化防止剤を添加してい* 表4のとおりであつた。

表4 延伸糸100万m当たりふし数

紡糸時間 (時間)	12	24	36	48	72	96	144
ゲル化 防止剤	なし	3	12	170	測定不能	測定不能	測定不能
	あり	2	4	8	5	5	6
							15

表4より明らかなように本発明ゲル化防止剤を配合したポリアミドから得られた延伸糸には、ふ40 特 公 昭44-25855 しが非常に少く長時間良好な防糸を続けることができた。

⑤引用文献

特 公 昭44-25855